

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-251073

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

C04B 35/64
C04B 33/32

(21)Application number : 09-081952

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 14.03.1997

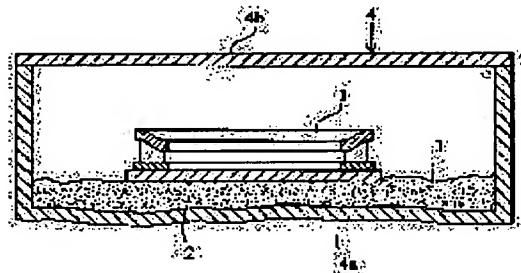
(72)Inventor : SATO TAKAHARU
KUROISHI TOMOYOSHI
ITO NAOKI

(54) SINTERING METHOD OF CERAMIC FORMED BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method capable of producing a sintered compact free from the generation of crack even in a large sized or complicated ceramic formed body, small in deformation and having excellent dimensional accuracy.

SOLUTION: This sintering method of the ceramic formed body comprises charging a ceramic powder in a firing tool 4, taping the ceramic powder so as to be 15-70% in relative density to form a powder bed 3, arranging a ceramic formed plate 2 on the powder bed 3, placing the ceramic formed body 1 on the ceramic molded plate 2 and sintering. The material of the ceramic formed body 1 and the ceramic formed plate 2 are preferably the same and it is preferable that the flatness of the upper surface of the ceramic formed plate 2 is $\leq 1\text{mm}$ and the difference of sintering shrinkage factor between the ceramic formed body 1 and the ceramic formed plate 2 is $\leq 1\%$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The sintering approach of the ceramic Plastic solid characterized by sintering after putting in ceramic fine particles in burning tools, tapping said ceramic fine particles to 15 - 70% of relative density, forming a fine-particles bed, arranging the ceramic shaping plate of the same construction material as the ceramic Plastic solid which serves as a product on said fine-particles bed and laying said ceramic Plastic solid on said ceramic shaping plate.

[Claim 2] the sintering approach of a ceramic Plastic solid according to claim 1 -- setting -- said ceramic shaping plate -- the base of said ceramic Plastic solid -- large -- and the configuration of the base of said ceramic Plastic solid -- receiving -- substantial -- an analog -- or the sintering approach of the ceramic Plastic solid characterized by the circular thing.

[Claim 3] The sintering approach characterized by the thing of said ceramic shaping plate for which elevated-temperature solid-state lubricant is applied to an underside at least in the sintering approach of a ceramic Plastic solid according to claim 1 or 2.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Also with the ceramic Plastic solid of a large mold or a complicated configuration, this invention does not have a crack, and there is very little deformation and it relates to the sintering approach that dimensional accuracy can manufacture a good sintered compact.

[0002]

[Description of the Prior Art] The ceramic sintered compact fits the utilization as a heat-resistant structural member with cruel service conditions in an elevated temperature, such as a gas turbine member, from points, such as high intensity, high thermal resistance, high thermal shock resistance, high abrasion resistance, and oxidation resistance. However, since it contracts greatly in case a ceramic Plastic solid is sintered, the dimensional accuracy of the sintered compact obtained tends to fall. Especially, since it is liquid phase sintering which the liquid phase generates from 1400-degree-C order in the case of the Plastic solid of the silicon nitride system ceramics, a possibility that big deformation may take place out of a crack or prediction in response to the effect of external force, such as gravity and a slide wire, has the maintenance capacity of the initial form of a Plastic solid highly. The following techniques are proposed in order to solve such a problem.

[0003] In case the sintering approach of ceramic cylindrical parts given in JP,6-279092,A sinters a cylindrical ceramic Plastic solid, the sintering auxiliary implement (surface flatness is less than 1mm) which consists of a plate-like ceramic Plastic solid of the same construction material as a cylindrical ceramic Plastic solid is used for it as a cover plate. Since both sintering contraction behavior is almost the same (the difference of both sintering contraction is below 1 %), generating of distortion by mutual interventions, such as deformation, is suppressed at the time of sintering contraction.

[0004] Moreover, in case the deformation prevention approach of a sintered compact given in JP,7-278608,A sinters a ceramic Plastic solid, under a Plastic solid, it covers with ceramic crushed stone-like fine particles, the load of a Plastic solid is supported to homogeneity, and it has prevented [spherical or] deformation of a Plastic solid.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the approach of JP,6-279092,A, when the pars basilaris ossis occipitalis of the burning tools which put in the plate-like Plastic solid used as a sintering auxiliary implement is deforming for the heat history, there is a problem of also transforming a ceramic sintered compact in response to the effect of the deformation. Moreover, by the approach of JP,7-278608,A, when some Plastic solids tend to be hidden in a powder bed during sintering contraction, the resistance to contraction arises, and a load becomes an ununiformity, and the problem that big deformation and a big crack occur is in the sintered compact obtained too.

[0006] Therefore, even if the object of this invention cancels the above-mentioned trouble and is the ceramic Plastic solid of a large mold or a complicated configuration, it is offering the sintering approach the sintered compact of high dimensional accuracy being obtained, without generating big deformation and a big crack.

[0007]

[Means for Solving the Problem] When laying the ceramic Plastic solid through the ceramic shaping plate in view of the above-mentioned object on it by preparing the bed with which this invention person etc. comes to fill up ceramic fine particles by tapping in burning tools as a result of wholeheartedly research and sintering, even if it was the ceramic Plastic solid of a large mold or a complicated configuration, it discovered that there

was no crack and a sintered compact with very little deformation was obtained, and this invention was completed.

[0008] That is, it is characterized by sintering, after putting in ceramic fine particles in burning tools, tapping said ceramic fine particles to 15 - 70% of relative density, forming a fine-particles bed, arranging a ceramic shaping plate on said fine-particles bed and laying said ceramic Plastic solid on said ceramic shaping plate.

[0009]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained to a detail below.

[1] Ceramic Plastic solid (1) Although especially the construction material of the ceramic Plastic solid used for the sintering approach of construction material this invention is not limited, the silicon nitride system ceramics, the silicon carbide system ceramics, the silicon nitride-silicon carbide compound ceramics, alumina system oxide ceramics, etc. are mentioned.

[0010] In the case of the silicon nitride system ceramics, the mixture of silicon nitride powder and sintering acid powder is used. It is desirable to use that whose mean particle diameter is about 0.1-1 micrometer as silicon nitride powder. moreover -- as sintering acid powder -- Y₂O₃ Independence or Y₂O₃ further -- aluminum 2O₃, Yb 2O₃, and HfO₂ etc. -- using together is desirable and, as for the mean particle diameter, it is desirable that it is 0.1-10 micrometers. Moreover, the silicon nitride powder obtained by the reaction-sintering method of silicon powder may be used.

[0011] Moreover, as for silicon nitride-silicon carbide compound ceramic powder, producing by the reaction-sintering method is desirable. In the case of a reaction-sintering method, a mean diameter adds the carbon black powder and sintering acid powder which are 20-micrometer or less extent to the silicon powder whose mean diameter is about 0.2-20 micrometers first, and adds little silicon nitride powder and silicon carbide powder to it if needed further. As sintering acid powder, it is (a). One or more sorts of compounds chosen from the group which consists of an oxide of a periodic table 3A group element and 4A group element, or the above (a) (b) What consists of aluminum nitride is desirable. After blending the above-mentioned powder and fully mixing by the ball mill, a kneader, etc., the obtained mixed powder is heated in temperature of 1450 degrees C or less in nitrogen-gas-atmosphere mind, and nitriding and carbonization of silicon powder are performed simultaneously. The detail of such silicon nitride-silicon carbide compound ceramic powder is indicated by JP,8-225311,A.

[0012] (2) In the case of a large-sized article with many amounts of contraction by sintering, the big deformation by contraction, a complicated configuration article with large fear of generating of a crack, etc., effectiveness is large although especially the configuration of the ceramic Plastic solid which applies the sintering approach of configuration this invention is not limited. Moreover, since it deforms with the slight stress produced during sintering also in a light-gage article, the sintering approach of this invention is desirable.

[0013] (3) As the shaping approach of the shaping approach above-mentioned ceramic Plastic solid, the slip casting fabricating method, the injection-molding method, a press-forming method, etc. are mentioned. It is especially a complicated configuration and, in the case of a large-scale Plastic solid, the slip casting fabricating method is desirable.

[0014] [2] Put a burning-tools Plastic solid into burning tools, such as a crucible, and sinter it. It is desirable to use what usually serves as a ceramic Plastic solid from the ceramics of the same construction material substantially by the core box as burning tools. Although burning tools are used repeatedly, as shown in drawing 1, they deform gradually. If it covered with the ceramic fine-particles bed 3 upwards and the ceramic shaping plate 2 is arranged so that it may mention later although the dimensional accuracy of the sintered compact obtained from Plastic solid 1 will be influenced if deformation of pars-basilaris-ossis-occipitalis 4a of burning tools 4 becomes large especially, the effect of pars-basilaris-ossis-occipitalis 4a which deformed will completely be lost.

[0015] [3] Ceramic fine-particles bed (1) It is desirable to use the powder of the heat-resistant ceramics which the sintered compact stable [chemically] and done in the ambient atmosphere at the time of sintering of a ceramic Plastic solid (for example, the case of a silicon nitride system Plastic solid elevated-temperature nitrogen gas) as ceramic fine particles used for a ceramic fine-particles fine-particles bed is not influenced of contamination by the impurity, and cannot agglutinate comparatively easily. As a desirable example of such heat-resistant ceramic powder, silicon nitride powder, boron nitride powder, etc. are mentioned.

[0016] (2) while stabilizing the heat treatment ceramic fine particles of ceramic fine particles -- ammonia and

SiO₂ etc. -- in order to remove an impurity, heat-treating beforehand is desirable. Although heat treatment conditions change with classes of ceramic fine particles, it is desirable to consider as 1 - 4 hours at 1700-1900 degrees C, for example in the case of silicon nitride powder. It can change silicon nitride from alpha mold to beta mold, and an impurity is not only removable with this heat treatment, but can stabilize it. When condensation takes place by heat treatment, particle size is arranged by grinding and the classification.

[0017] (3) The ceramic fine particles which form the particle-size fine-particles bed of ceramic fine particles are especially 1-500 about 1-1500 micrometers from a practical viewpoint, although the thing of what kind of particle size may be used as long as slipping with the ceramic shaping plate arranged on it is good. What has the particle size about μm is desirable. Smooth slipping of 1500-micrometer super-***** and a ceramic shaping plate is not acquired for the particle size of ceramic fine particles. In addition, the minimum of particle size becomes settled from a practical viewpoint for dancing only at the time of handling and preventing a riser etc.

[0018] Ceramic fine particles are recyclable also after using it for sintering of a ceramic Plastic solid. Although ceramic fine particles are condensed a little at the time of sintering, it can be made a desired particle size by carrying out grinding and a classification. Moreover, in order to make handling of ceramic fine particles easy, they are dozens - 100 micrometers of numbers by the spray-drying method etc. You may granulate in the magnitude of extent.

[0019] (4) In order to form the tamping fine-particles bed of ceramic fine particles, tap ceramic fine particles with suitable rocking equipment. The fine-particles bed which tapped has 15 - 70% of relative density. Since deformation of the big irregularity to a shaping plate arises during sintering when the relative density of a fine-particles bed is less than 15%, a possibility that big deformation and a big crack may occur is in the sintered compact obtained. Moreover, although the deformation of the shaping plate under sintering is so small that the relative density of a fine-particles bed is large, since the cost for manufacture of the fine particles for fine-particles beds not only starts realizing high relative density, but the time amount which tapping takes becomes long, productivity falls. For this reason, 70% or less is enough as the relative density of a fine-particles bed. The more desirable relative density of a fine-particles bed is 17.5 - 55%, and 17.5 - 40% is the most desirable. In addition, although the range of desirable relative density changes with fine particles to be used, when relative density is 17.5 - 25.5%, and boron nitride, the range whose relative density is 32 - 36% is desirable in the case of silicon nitride.

[0020] You may press, when making the front face of a fine-particles bed flat after tapping. The pressure of a press has the desirable range of 0.9 - 2.0kPa. Even if pressed by the pressure of this level, the consistency of a fine-particles bed hardly changes.

[0021] (5) It is necessary to make the thickness fine-particles bed of a fine-particles bed into thickness whose effect of the burning-tools pars basilaris ossis occipitalis which deformed is completely lost. For that, there should just usually be thickness of about 5-30mm. It is not desirable in order that the effect of deformation from a burning-tools pars basilaris ossis occipitalis may remain, if it is less than 5mm. On the other hand, it is useless in order that there may be no difference in the effectiveness of a fine-particles bed, even if it exceeds 30mm.

[0022] [4] Ceramic shaping plate (1) If a direct ceramic Plastic solid is arranged at the bottom of construction material burning tools, each part of a Plastic solid will receive the slide wire by burning tools in the case of contraction of the Plastic solid at the time of sintering, and it will become easy to generate big deformation and a big crack. In order to prevent this, a ceramic fine-particles bed and a ceramic shaping plate are put in in burning tools, and a ceramic Plastic solid is laid on it.

[0023] Although a ceramic shaping plate is for preventing that slipping occurs between Plastic solids by contracting together with a ceramic Plastic solid at the time of sintering, since a ceramic shaping plate also undergoes a sintering reaction, it must not be construction material which has an adverse effect on the sintering reaction of a ceramic Plastic solid. For that, it is desirable to set up the construction material of a ceramic shaping plate so that the difference of contraction with a ceramic Plastic solid may become 1% or less, it is desirable for that to form a shaping plate with the same ceramic ingredient substantially with a Plastic solid, and it is more desirable that it is the ceramic ingredient of the same manufacture lot.

[0024] (2) Although especially the configuration and size of a ceramic shaping plate are not limited unless deformation etc. takes place during sintering, while being able to prevent that slipping occurs between configuration Plastic solids, reduce a slide wire with a fine-particles bed as much as possible, and make deformation small, and it is substantially desirable for it to be circular and to consider as slightly bigger size

than the base of a ceramic Plastic solid in an analog, to the configuration of the base of a ceramic Plastic solid, because of ingredient cost reduction. In being circular, it makes the base of a ceramic Plastic solid completely circular [wrap size]. However, it is also possible to lay two or more Plastic solids on one shaping plate depending on the permissible level of the sintering deformation of a Plastic solid, and to sinter simultaneously. [0025] It is desirable that it is less than 1mm about the flatness of the top face of a ceramic shaping plate. The deformation given to a ceramic Plastic solid may become small, and deformation prevents flatness, so that it is small. If flatness exceeds 1mm, the big deformation force to a ceramic Plastic solid will work during sintering. [0026] (3) It is desirable to apply the elevated-temperature solid-state lubricant of a surface-preparation ceramic shaping plate which acts as a release agent for antisticking of ceramic fine particles while reducing a slide wire with a fine-particles bed on the underside at least. While preventing that the obtained sintered compact adheres to a ceramic plate, in order to also prevent few slide wires generated between ceramic Plastic solids at the time of sintering contraction, it is more desirable to apply elevated-temperature solid-state lubricant also to the top face of a ceramic shaping plate.

[0027] [6] Although sintering condition sintering conditions change with construction material of a ceramic Plastic solid, they are good on condition that usual [which is performed to each ceramics]. For example, in the case of the silicon nitride system ceramics or the silicon nitride-silicon carbide compound ceramics, it is 1500-2000 degrees C in temperature preferably, and 1500 degrees C or more of Plastic solids are sintered at the temperature of 1700-2000 degrees C still more preferably. When it is a Plastic solid by the slip casting fabricating method, it is desirable to sinter at the temperature of 1900-2000 degrees C. The reinforcement and the toughness of a sintered compact fall that sintering temperature is less than 1500 degrees C. Sintering is preferably performed in nitrogen-gas-atmosphere mind among a non-oxidizing atmosphere. As for ambient gas pressure, at this time, it is desirable to consider as 0.15 - 0.98MPa extent. Moreover, as for sintering time amount, in the case of the Plastic solid by about 1 - 5 hours, especially the slip casting fabricating method, considering as about 4 hours is desirable.

[0028]

[Example] Although the following concrete examples explain this invention to a detail further, this invention is not limited to them.

[0029] In the burning tools made from the example 1 silicon-nitride ceramics, the silicon nitride powder (mean particle diameter: 0.4 - 0.5 μm , UBE-SN-E10, the Ube Industries, Ltd. make, however average condensation particle-size: 100 - 200 μm) beforehand heat-treated at 1900 degrees C was put in by 30mm Fukushima, and it considered as 17.6% of relative density by oscillating tapping, and pressed lightly by the pressure of 0.9 - 2.0kPa, and the bed of silicon nitride powder was formed.

[0030] 96.5 % of the weight (mean particle diameter: 0.4 - 0.5 μm , UBE-SN-E10, Ube Industries, Ltd. make) of silicon nitride powder, Y2 O 3 powder (mean-particle-diameter: -- 5-10 micrometers and purity: -- 99.9%) 2.5 by Japan yttrium incorporated company Weight % and die length 300-600 μm aluminum 2O3 Fiber 1.0 Powder mixture 100 which consists of weight % As opposed to the weight section The pure-water 42 weight section and dispersant 0.9 The weight section was added and the ball mill ground for 65 hours.

[0031] The slurry of the obtained powder mixture was used and Plastic solid 1 of the configuration with which the tabular ring (outer diameter: 195mm) of a couple was united through the blade member of 19 sheets by the slip casting method as shown in drawing 1 and 2 was produced. Moreover, the diameter produced the disc-like shaping plate 2 with a larger thickness [than 195 mm] of 8mm from the same slurry. BN powder (mean diameter: 0.6 - 3.5 μm , boron spray by **** tech incorporated company) was applied to both sides of the disc-like shaping plate 2.

[0032] As shown in drawing 1 , the disc-like shaping plate 2 has been arranged as a cover plate on the silicon nitride powder bed 3 in burning tools 4, above-mentioned Plastic solid 1 was laid on it, and lid 4b of burning tools 4 was carried out. Burning tools 4 are laid in a sintering furnace, and it is 0.98MPa. It sintered at 1900 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 4 hours. There was no generating of a crack in the obtained sintered compact, and there was very little deformation.

[0033] As shown in drawing 2 on the basis of the processing side of the underside of the obtained sintered compact, height H of an about five trailing edge shroud side was measured. The result of dispersion in H is shown in drawing 3 R> 3. Among drawing 3 , a blade number shows the serial number given to all the blades located in the shape of a periphery, and corresponds to the location of a circumferential direction. It is the

dispersion H1 of the height of the shroud side near the trailing edge of the blade of 19 sheets so that clearly from drawing 3 . It is [whether it is small and] 0.2mm. It was less than.

[0034] Diameter 850 of puncturing after grinding lightly the silicon nitride powder used in the example 2 example 1 μm It classified using the screen. Thus, the bed was produced like the example 1 using the recycled silicon nitride powder, and it sintered on the same conditions as an example 1. When the obtained sintered compact was observed, there was no generating of a crack and there was very little deformation. Moreover, 19 sheets are described and dispersion in the height of the shroud side near the trailing edge of - N is 0.2mm. It was less than.

[0035] The silicon nitride ceramic Plastic solid was sintered like the example 1 except having used boron nitride powder (DENKA boron nitride great GP, the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, mean-particle-diameter:3.5 μm) instead of silicon nitride powder for example 3 fine-particles beds. When the obtained sintered compact was observed, there was no generating of a crack and there was very little deformation. Moreover, 19 sheets are described and dispersion in the height of the shroud side near the trailing edge of - N is 0.2mm. It was less than.

[0036] In the burning tools made from the example of comparison 1 silicon-nitride ceramics, the same thing as the Plastic solid produced in the example 1 was laid directly, and it sintered on the same conditions as an example. When the obtained sintered compact was observed, remarkable deformation of 1mm or more occurred.

[0037] Without covering with the bed of silicon nitride powder in the burning tools made from the example of comparison 2 silicon-nitride ceramics, the shaping plate which applied BN powder like the example 1 has been arranged, and the too same Plastic solid as an example 1 was laid on it. When this was sintered on the same conditions as an example 1, height H of the shroud side near the trailing edge of the obtained sintered compact was measured. A result is shown in drawing 3 . It is the dispersion H2 of the height between the blades of 19 sheets so that clearly from drawing 3 . It was as large as more than 0.8 mm.

[0038] After covering with silicon nitride powder like an example 1 in the burning tools made from the example of comparison 3 silicon-nitride ceramics, relative density was made into 13.8% by oscillating tapping. The press after oscillating tapping was not performed. On this silicon nitride powder bed, the silicon nitride ceramic shaping plate has been arranged and the Plastic solid same on it as an example 1 was laid. This was sintered on the same conditions as an example 1. Height H of the shroud side near the trailing edge of the obtained sintered compact was measured. A result is shown in drawing 3 . It is the dispersion H3 of the height between the blades of 19 sheets so that clearly from drawing 3 . It was as large as 0.45mm or more.

[0039]

[Effect of the Invention] Since a ceramic Plastic solid is laid through the ceramic shaping plate which can prevent the effect of deformation of the burning tools made from the ceramics, and consists of same ceramic ingredient as a Plastic solid since the ceramic fine-particles bed which carries out tapping restoration and becomes is used in burning tools by the sintering approach of the ceramic Plastic solid of this invention as explained in full detail above, the effect by the difference of contraction of a shaping plate and a Plastic solid can be prevented. Therefore, even if it is the Plastic solid of a complicated configuration, there is no generating of a crack, and there is very little deformation, and configuration precision is good and can obtain the sintered compact of high intensity. Moreover, since the burning tools made from the ceramics can be used repeatedly and can also recycle ceramic fine particles by grinding and the classification also after they deform remarkably, the manufacturing cost of a sintered compact can be reduced. Since it can sinter with a sufficient precision even if it is a complicated configuration according to the approach of this invention, the obtained sintered compact can be used as a heat-resistant load member as which high degree of accuracy is required.

[Translation done.]

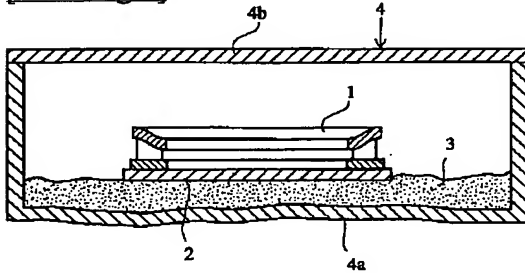
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

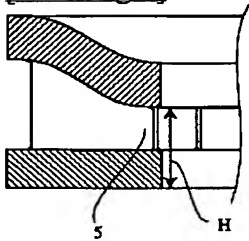
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

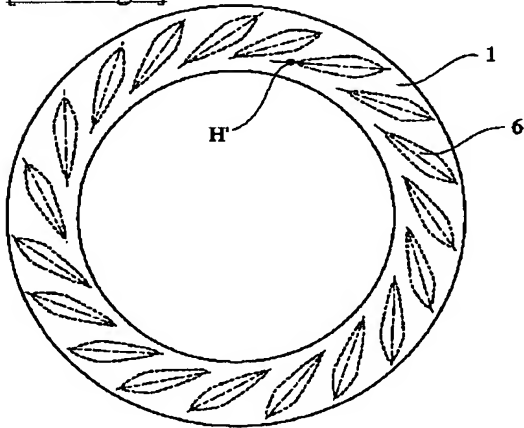
[Drawing 1]



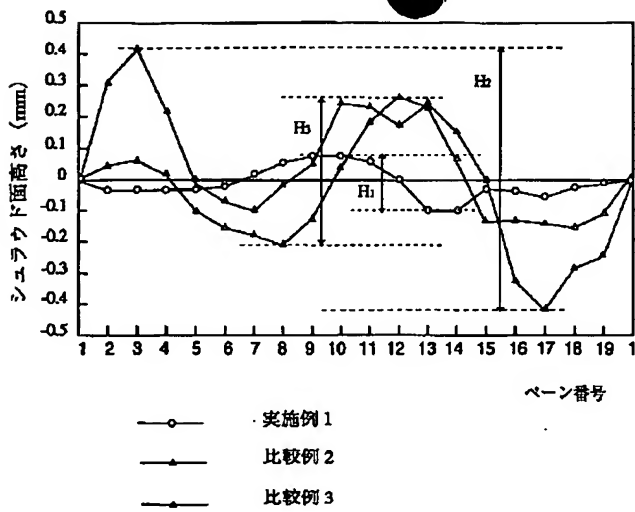
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251073

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 4 B 35/64
33/32

識別記号

F I

C 0 4 B 35/64
33/32
35/64

J
T
A

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-81952

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月14日

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 佐藤 隆治

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(72) 発明者 黒石 知義

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(72) 発明者 伊藤 直紀

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

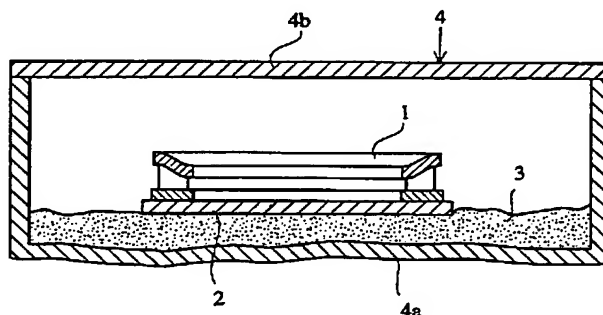
(74) 代理人 弁理士 高石 橋馬

(54) 【発明の名称】 セラミックス成形体の焼結方法

(57) 【要約】

【課題】 大型や複雑形状のセラミックス成形体でも、クラックの発生が無く、変形が極めて少なく、寸法精度が良好な焼結体にすることができる方法を提供する。

【解決手段】 本発明のセラミックス成形体の焼結方法では、焼成治具4内にセラミックス粉体を入れ、セラミックス粉体を15~70%の相対密度にタッピングして粉体ベッド3を形成し、粉体ベッド3の上にセラミックス成形板2を配置し、セラミックス成形板2上にセラミックス成形体1を載置した後で焼結を行う。セラミックス成形体1とセラミックス成形板2とを同じ材質のセラミックスにより形成するのが好ましく、セラミックス成形板2の上面の平面度が1mm以下であり、かつセラミックス成形体1とセラミックス成形板2の焼結収縮率の差が1%以内であるのが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 焼成治具内にセラミックス粉体を入れ、前記セラミックス粉体を15～70%の相対密度にタッピングして粉体ベッドを形成し、前記粉体ベッドの上に製品となるセラミックス成形体と同じ材質のセラミックス成形板を配置し、前記セラミックス成形板上に前記セラミックス成形体を載置した後で焼結を行うことを特徴とするセラミックス成形体の焼結方法。

【請求項2】 請求項1に記載のセラミックス成形体の焼結方法において、前記セラミックス成形板は前記セラミックス成形体の底面より大きく、かつ前記セラミックス成形体の底面の形状に対して実質的に相似形か又は円形であることを特徴とするセラミックス成形体の焼結方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のセラミックス成形体の焼結方法において、前記セラミックス成形板の少なくとも下面に高温固体潤滑材を塗布することを特徴とする焼結方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、大型や複雑形状のセラミックス成形体でもクラックがなく、変形が極めて少なく、寸法精度が良好な焼結体を製造できる焼結方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 セラミックス焼結体は、高強度、高耐熱性、高耐熱衝撃性、高耐摩耗性、耐酸化性等の点から、ガスタービン部材等高温での使用条件が苛酷な耐熱性構造部材としての利用に適している。しかし、セラミックス成形体を焼結する際に大きく収縮するので、得られる焼結体の寸法精度は低下する傾向がある。特に窒化珪素系セラミックスの成形体の場合、1400℃前後から液相が発生する液相焼結であるので、成形体の初期形状の保持能力は高くなく、重力や滑り抵抗等の外力の影響を受けてクラックや予測外に大きな変形が起こるおそれがある。このような問題を解決するために、以下のような技術が提案されている。

【0003】 特開平6-279092号に記載のセラミックス円筒部品の焼結方法は、円筒状セラミックス成形体を焼結する際に、円筒状セラミックス成形体と同じ材質の平板状セラミックス成形体からなる焼結補助具（表面の平面度が1mm以内）を敷板として使用する。両者の焼結収縮挙動が殆ど同じである（両者の焼結収縮率の差が1%以下である）ため、焼結収縮時に変形等の相互干渉による歪みの発生が抑えられる。

【0004】 また特開平7-278608号に記載の焼結体の変形防止方法は、セラミックス成形体を焼結する際に、成形体の下に球状あるいは碎石状のセラミックス粉体を敷いて、成形体の荷重を均一に支持するもので、成形体の変形を防止している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし特開平6-279092号の方法では、焼結補助具となる平板状成形体を入れる焼成治具の底部が熱履歴のために変形していると、その変形の影響を受けてセラミックス焼結体も変形するという問題がある。また特開平7-278608号の方法では、焼結収縮中に成形体の一部が粉体層内に潜り込もうとすることにより、収縮に対する抵抗が生じ、また荷重が不均一になり、やはり得られる焼結体に大きな変形やクラックが発生するという問題がある。

【0006】 従って本発明の目的は、上記問題点を解消し、大型や複雑形状のセラミックス成形体であっても、大きな変形やクラックを発生することなく高寸法精度の焼結体を得ることができる焼結方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、焼成治具内にセラミックス粉体をタッピングにより充填してなるベッドを設け、その上にセラミックス成形板を介してセラミックス成形体を載置し、焼結すれば、大型や複雑形状のセラミックス成形体であっても、クラックがなく変形が極めて少ない焼結体を得られることを発見し、本発明を完成した。

【0008】 すなわち、焼成治具内にセラミックス粉体を入れ、前記セラミックス粉体を15～70%の相対密度にタッピングして粉体ベッドを形成し、前記粉体ベッドの上にセラミックス成形板を配置し、前記セラミックス成形板上に前記セラミックス成形体を載置した後で焼結を行うことを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明を以下詳細に説明する。

[1] セラミックス成形体

(1) 材質

本発明の焼結方法に使用するセラミックス成形体の材質は特に限定されないが、窒化珪素系セラミックス、炭化珪素系セラミックス、窒化珪素-炭化珪素複合セラミックス、アルミナ系酸化物セラミックス等が挙げられる。

【0010】 窒化珪素系セラミックスの場合、窒化珪素粉末と焼結助剤粉末との混合物を使用する。窒化珪素粉末としては、平均粒径が0.1～1μm程度のものを用いるのが好ましい。また焼結助剤粉末としてはY₂O₃単独、又はY₂O₃にさらに、Al₂O₃、Yb₂O₃、HfO₂等を併用するのが好ましく、その平均粒径は0.1～10μmであるのが好ましい。また珪素粉末の反応焼結法により得られた窒化珪素粉末を使用してもよい。

【0011】 また窒化珪素-炭化珪素複合セラミックス粉末は反応焼結法により作製するのが好ましい。反応焼結法の場合、まず平均粒径が0.2～20μm程度の珪素粉末に、平均粒径が20μm以下程度のカーボンブラック粉末及び焼結助剤粉末を添加し、さらに必要に応じて少量

の窒化珪素粉末及び炭化珪素粉末を添加する。焼結助剤粉末としては(a) 周期律表3A族元素及び4A族元素の酸化物からなる群から選ばれた1種以上の化合物、又は前記(a)と、(b) 窒化アルミニウムとからなるものが好ましい。上記粉末を配合し、ボールミル、ニーダー等で十分に混合した後で、得られた混合粉末を窒素ガス雰囲気中で1450℃以下の温度に加熱し、珪素粉末の窒化と炭化を同時に行う。このような窒化珪素-炭化珪素複合セラミックス粉末の詳細は特開平8-225311号に記載されている。

【0012】(2) 形状

本発明の焼結方法を適用するセラミックス成形体の形状は特に限定されないが、焼結による収縮量が多い大型品や、収縮による大きな変形やクラックの発生のおそれが大きい複雑形状品等の場合には、効果が大きい。また薄肉品の場合も、焼結中に生じる僅かな応力によって変形するので、本発明の焼結方法が好ましい。

【0013】(3) 成形方法

上記セラミックス成形体の成形方法として、スリップキャスト成形法、射出成形法、プレス成形法等が挙げられる。特に複雑形状で、かつ大型の成形体の場合は、スリップキャスト成形法が好ましい。

【0014】[2] 焼成治具

成形体はルツボ等の焼成治具に入れて焼結する。焼成治具としては通常箱型でセラミックス成形体と実質的に同じ材質のセラミックスからなるものを使用するのが好ましい。焼成治具は繰り返し使用するものであるが、図1に示すように、次第に変形してくる。特に焼成治具4の底部4aの変形が大きくなると、成形体1から得られる焼結体の寸法精度に影響してくるが、後述するようにセラミックス粉体ベッド3を敷きつめた上にセラミックス成形板2を配置すると、変形した底部4aの影響は全くなる。

【0015】[3] セラミックス粉体ベッド

(1) セラミックス粉体

粉体ベッドに使用するセラミックス粉体としては、セラミックス成形体の焼結時の雰囲気(例えば窒化珪素系成形体の場合には高温窒素ガス)中において化学的に安定で出来上がった焼結体が不純物による汚染の影響を受けず、また比較的凝着しにくい耐熱性セラミックスの粉末を使用するのが好ましい。このような耐熱性セラミックス粉末の好ましい例としては、窒化珪素粉末、窒化硼素粉末等が挙げられる。

【0016】(2) セラミックス粉体の熱処理

セラミックス粉体を安定化するとともにアンモニアやSiO₂等の不純物を除去するために、予め熱処理するのが好ましい。熱処理条件はセラミックス粉体の種類によって異なるが、例えば窒化珪素粉末の場合には1700～1900℃で1～4時間とするのが好ましい。この熱処理により不純物を除去できるだけでなく、窒化珪素をα型からβ

型に変化させて安定化させることができる。熱処理により凝集が起こった場合には粉砕・分級により粒径をそろえる。

【0017】(3) セラミックス粉体の粒径

粉体ベッドを形成するセラミックス粉体は、その上に配置するセラミックス成形板との滑りが良い限りいかなる粒径のものでも良いが、実用上の観点から1～1500μm程度、特に1～500μm程度の粒径を有するものが好ましい。セラミックス粉体の粒径が1500μm超であると、セラミックス成形板とのスムーズな滑りが得られない。なお粒径の下限は単に取扱い時の舞い上がりを防止するため等の実用上の観点から定まるものである。

【0018】セラミックス粉体はセラミックス成形体の焼結に使用した後でもリサイクルすることができる。焼結時にセラミックス粉体は若干凝集するが、粉砕及び分級をすることにより、所望の粒径にすることができる。またセラミックス粉体のハンドリングを容易にするために、スプレードライ法等により数十～数百μm程度の大きさに顆粒化しても良い。

【0019】(4) セラミックス粉体の締固め

粉体ベッドを形成するために、セラミックス粉体を適当な振動装置によりタッピングする。タッピングした粉体ベッドは15～70%の相対密度を有する。粉体ベッドの相対密度が15%未満の場合には焼結中に成形板に大きな凹凸の変形が生じるので、得られる焼結体に大きな変形やクラックが発生する恐れがある。また粉体ベッドの相対密度が大きい程、焼結中の成形板の変形量が小さいが、高い相対密度を実現するには粉体ベッド用粉体の製造コストがかかるだけでなく、タッピングに要する時間が長くなるために生産性が低下する。このため粉体ベッドの相対密度は70%以下で十分である。粉体ベッドのより好ましい相対密度は17.5～55%であり、最も好ましいのは17.5～40%である。なお使用する粉体によって好ましい相対密度の範囲は異なるが、窒化珪素の場合は相対密度が17.5～25.5%、窒化硼素の場合は相対密度が32～36%の範囲が好ましい。

【0020】タッピングした後に、粉体ベッドの表面を平坦にする場合には、プレスを行っても良い。プレスの圧力は、0.9～2.0kPaの範囲が好ましい。この程度の圧力でプレスしても粉体ベッドの密度が変化することはほとんどない。

【0021】(5) 粉体ベッドの厚さ

粉体ベッドは、変形した焼成治具底部の影響が全くなるような厚さとする必要がある。このためには、通常5～30mm程度の厚さがあれば良い。5mm未満だと焼成治具底部からの変形の影響が残るため好ましくない。一方、30mmを超えても粉体ベッドの効果には差異が無いため無駄である。

【0022】[4] セラミックス成形板

(1) 材質

焼成治具の底に直接セラミックス成形体を配置すると、焼結時における成形体の収縮の際に成形体の各部が焼成治具による滑り抵抗を受け、大きな変形やクラックが発生しやすくなる。これを防止するために、焼成治具内にセラミックス粉体ベッドとセラミックス成形板とを入れて、その上にセラミックス成形体を載置する。

【0023】セラミックス成形板は、焼結時にセラミックス成形体と一緒に収縮することにより、成形体との間に滑りが発生するのを防止するためのものであるが、セラミックス成形板も焼結反応を受けるので、セラミックス成形体の焼結反応に悪影響を与える材質であってはならない。このためには、セラミックス成形体との収縮率の差が1%以下となるようにセラミックス成形板の材質を設定するのが好ましく、このためには成形板を成形体と実質的に同一のセラミックス材料により形成するのが好ましく、同一製造ロットのセラミックス材料であることがより好ましい。

【0024】(2) 形状

成形体との間に滑りが発生するのを防止できるとともに焼結中に変形等が起こらない限り、セラミックス成形板の形状及びサイズは特に限定されないが、粉体ベッドとの滑り抵抗を可能な限り減らして変形を小さくし、かつ材料コスト節減のために、セラミックス成形体の底面の形状に対して実質的に相似形か円形であって、セラミックス成形体の底面より僅かに大きなサイズとするのが好ましい。円形の場合には、セラミックス成形体の底面を完全に覆うサイズの円形とする。ただし成形体の焼結変形量の許容レベルによっては、1枚の成形板の上に複数個の成形体を載置し、同時に焼結することも可能である。

【0025】セラミックス成形板の上面の平面度に関しては、1mm以内であるのが好ましい。平面度は小さい程セラミックス成形体に与える変形が小さくなり変形が防止できて良い。平面度が1mmを超えると、焼結中にセラミックス成形体に大きな変形力が働く。

【0026】(3) 表面処理

セラミックス成形板の少なくとも下面に、粉体ベッドとの滑り抵抗を低減するとともにセラミックス粉体の付着防止のために、離型剤として作用する高温固体潤滑材を塗布しておくのが好ましい。得られた焼結体がセラミックス板に付着するのを防止するとともに、焼結収縮時にセラミックス成形体との間に発生する僅かな滑り抵抗をも防止するために、セラミックス成形板の上面にも高温固体潤滑材を塗布するのがより好ましい。

【0027】[6] 焼結条件

焼結条件はセラミックス成形体の材質により異なるが、それぞれのセラミックスに対して行う通常の条件で良い。例えば窒化珪素系セラミックスや窒化珪素-炭化珪素複合セラミックスの場合、成形体を1500℃以上、好ましくは1500~2000℃の温度で、さらに好ましくは1700~

2000℃の温度で焼結する。スリップキャスト法による成形体である場合は、1900~2000℃の温度で焼結するのが好ましい。焼結温度が1500℃未満であると、焼結体の強度及び靱性が低下する。焼結は非酸化性雰囲気中、好ましくは窒素ガス雰囲気中で行う。このとき、雰囲気ガス圧は0.15~0.98MPa程度とするのが好ましい。また、焼結時間は1~5時間程度、特にスリップキャスト法による成形体の場合は4時間程度とするのが好ましい。

【0028】

【実施例】本発明を以下の具体的実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0029】実施例1

窒化珪素セラミックス製焼成治具内に、予め1900℃で熱処理した窒化珪素粉末（平均粒径：0.4~0.5 μm、UBE-SN-E10、宇部興産株式会社製、ただし平均凝集粒径：100~200 μm）を30mmの深さまで入れ、振動タッピングにより相対密度17.6%とし、0.9~2.0kPaの圧力で軽くプレスし、窒化珪素粉末のベッドを形成した。

【0030】窒化珪素粉末（平均粒径：0.4~0.5 μm、UBE-SN-E10、宇部興産株式会社製）96.5重量%、Y₂O₃粉末（平均粒径：5~10 μm、純度：99.9%、日本イットリウム株式会社製）2.5重量%、及び長さ300~600 μmのAl₂O₃ファイバー1.0重量%からなる粉末混合物100重量部に対して、純水42重量部及び分散剤0.9重量部を添加して、65時間ボールミルにより粉砕した。

【0031】得られた粉末混合物のスラリーを使用し、スリップキャスト法により、図1及び2に示すように一対の板状リング（外径：195mm）が19枚のベーン部材を介して一体化された形状の成形体1を作製した。また同じスラリーから直径が195mmより大きい厚さ8mmの円板状の成形板2を作製した。円板状の成形板2の両面にBN粉（平均粒径：0.6~3.5 μm、化研テック株式会社製ガロンスプレー）を塗布した。

【0032】図1に示すように、焼成治具4内の窒化珪素粉末ベッド3の上に敷板として円板状の成形板2を配置し、その上に上記成形体1を載置し、焼成治具4の蓋4bをした。焼成治具4を焼結炉内に載置し、0.98MPaの窒素ガス雰囲気中で1900℃で4時間焼結した。得られた焼結体にはクラックの発生が無く、変形は極めて少なかった。

【0033】得られた焼結体の下面の加工面を基準にして、図2に示すようにトレーリングエッジ5近傍のシュラウド面の高さHを測定した。Hのばらつきの結果を図3に示す。図3中、ベーン番号は円周状に位置する全ベーンに付与した通し番号を示し、円周方向の位置に対応する。図3から明らかなように、19枚のベーンのトレーリングエッジ近傍のシュラウド面の高さのばらつきH₁

は僅か0.2mm 以内であった。

【0034】実施例2

実施例1で使用した窒化珪素粉末を軽く粉碎した後、開孔径850 μm のふるいを用いて分級した。このようにしてリサイクルした窒化珪素粉末を用いて実施例1と同様にベッドを作製し、実施例1と同じ条件で焼結を行った。得られた焼結体を観察したところ、クラックの発生が無く、変形は極めて少なかった。また19枚のペーンのトレーリングエッジ近傍のシュラウド面の高さのばらつきは、0.2mm 以内であった。

【0035】実施例3

粉体ベッド用に窒化珪素粉末の代わりに窒化ボロン粉末（デンカボロンナイトライドグレートGP、電気化学工業株式会社製、平均粒径：3.5 μm ）を使用した以外実施例1と同様に、窒化珪素セラミックス成形体の焼結を行った。得られた焼結体を観察したところ、クラックの発生が無く、変形は極めて少なかった。また19枚のペーンのトレーリングエッジ近傍のシュラウド面の高さのばらつきは、0.2mm 以内であった。

【0036】比較例1

窒化珪素セラミックス製焼成治具内に、実施例1で作製した成形体と同じものを直接載置し、実施例と同じ条件で焼結した。得られた焼結体を観察したところ、1mm以上の著しい変形があった。

【0037】比較例2

窒化珪素セラミックス製焼成治具内に、窒化珪素粉末のベッドを敷きつめることなく、実施例1と同様にBN粉を塗布した成形板を配置し、その上にやはり実施例1と同じ成形体を載置した。これを実施例1と同じ条件で焼結したところ、得られた焼結体のトレーリングエッジ近傍のシュラウド面の高さHを測定した。結果を図3に示す。図3から明らかなように、19枚のペーンの間の高さのばらつきH₂ は0.8 mm以上と大きかった。

【0038】比較例3

窒化珪素セラミックス製焼成治具内に、実施例1と同様に窒化珪素粉末を敷きつめた後、振動タッピングにより相対密度を13.8%とした。振動タッピング後のプレスは行わなかった。この窒化珪素粉末ベッド上に窒化珪素セラミックス成形板を配置し、その上に実施例1と同じ成形体を載置した。これを実施例1と同じ条件で焼結した。得られた焼結体のトレーリングエッジ近傍のシュラウド面の高さHを測定した。結果を図3に示す。図3から明らかなように、19枚のペーンの間の高さのばらつきH₃ は0.45mm以上と大きかった。

【0039】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のセラミックス成形体の焼結方法では焼成治具内にタッピング充填してなるセラミックス粉体ベッドを使用するので、セラミックス製焼成治具の変形の影響を防ぐことができ、また成形体と同一セラミックス材料からなるセラミックス成形板を介してセラミックス成形体を載置するので、成形板と成形体との収縮率の差による影響を防ぐことができる。そのため、複雑形状の成形体であっても、クラックの発生が無く、変形が極めて少なく、形状精度が良好で高強度の焼結体を得ることができる。またセラミックス製焼成治具は著しく変形した後でも繰り返し使用でき、かつセラミックス粉体も粉砕・分級によりリサイクルできるので、焼結体の製造コストを低減することができる。本発明の方法によれば複雑形状であっても精度良く焼結できるので、得られた焼結体は高精度が要求されるような耐熱性強度部材として使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法に従ってセラミックス成形体を焼成治具内にセットした状態を示す断面図である。

【図2】 得られた焼結体のトレーリングエッジ近傍のシュラウド面の高さの測定部位を示す部分断面図である。

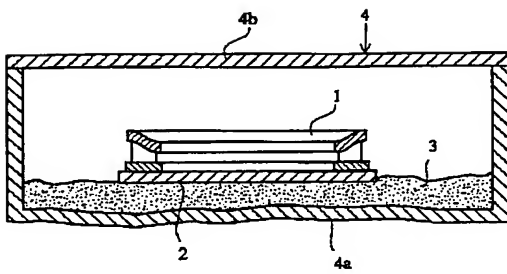
【図3】 得られた焼結体を上から見た形状を示す図である。

【図4】 実施例1、比較例2及び比較例3で得られた焼結体のトレーリングエッジ近傍のシュラウド面の高さの測定結果を示すグラフであり、縦軸はシュラウド面の高さのばらつきを表し、横軸はペーン部材の箇所を示す。

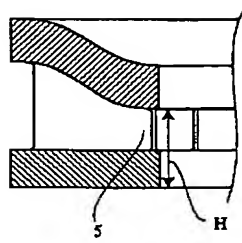
【符号の説明】

- 1・・・セラミックス成形体
- 2・・・セラミックス成形板
- 3・・・粉体ベッド
- 4・・・焼成治具
- 4a・・・焼成治具の底部
- 4b・・・焼成治具の蓋
- 5・・・ペーントレーリングエッジ
- 6・・・ペーン
- H・・・ペーントレーリングエッジ近傍のシュラウド面の高さ
- H'・・・ペーントレーリングエッジ近傍のシュラウド面の高さの測定部位
- H₁・・・実施例1の焼結体のシュラウド面の高さ
- H₂・・・比較例2の焼結体のシュラウド面の高さ
- H₃・・・比較例3の焼結体のシュラウド面の高さ

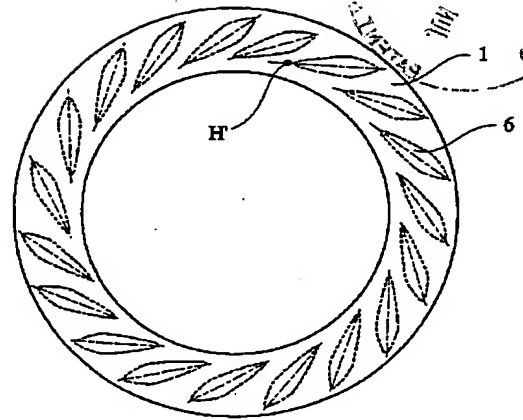
【図1】



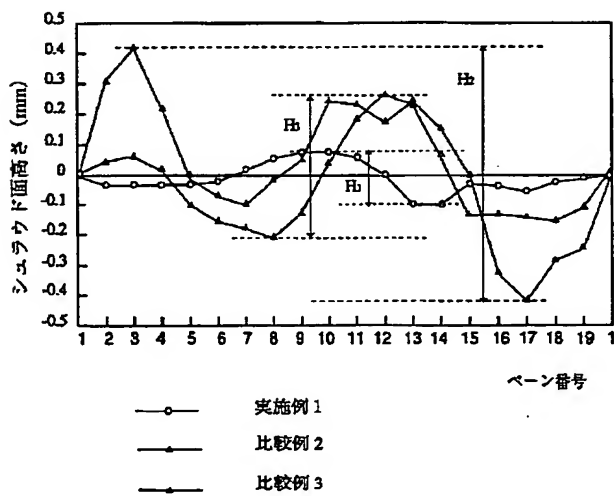
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.